

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-246670

(43)Date of publication of application : 30.08.2002

(51)Int.Cl.

H01L 41/09

H01L 41/187

H01L 41/22

(21)Application number : 2001-043397

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 20.02.2001

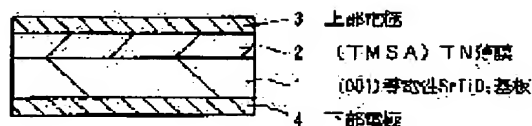
(72)Inventor : AMI TAKAOKI
ISHIDA YUICHI
NAGASAWA NAOMI
SUZUKI MASAYUKI

(54) ACTUATOR AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an actuator which can perform an expansion/contraction operation at comparatively fast response speed with good controllability by electric stimulus, can obtain displacement that is sufficiently larger than a piezo element, can perform the expansion/contraction operation in a specified direction, does not need a solution supply system and has the characteristic of good balance.

SOLUTION: A KTiNbO_5 thin film being an interlayer compound is formed on a (001) conductive SrTiO_3 substrate 1, ions are exchanged and a HTiNbO_5 thin film is formed. Trimethyl stearyl ammonium ions (TMSA) are intercalation with respect to the HTiNbO_5 and therefore a (TMSA) TN thin film 2 is formed. An upper electrode 3 is formed on the (TMSA) TN thin film 2 and a lower electrode 4 is formed at the back of the SrTiO_3 substrate 1 so as to constitute the thin film actuator. Thus, the expansion/contraction operation is performed by applying voltage between the upper electrode 3 and the lower electrode 4.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-246670
(P2002-246670A)

(43)公開日 平成14年 8 月30日 (2002. 8. 30)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 L 41/09		H 0 1 L 41/08	C
41/187		41/18	1 0 1 B
41/22			1 0 1 J
		41/22	Z

審査請求 未請求 請求項の数31 O L (全 16 頁)

(21)出願番号 特願2001-43397(P2001-43397)

(22)出願日 平成13年 2 月20日 (2001. 2. 20)

(71)出願人 000002185
ソニー株式会社
東京都品川区北品川 6 丁目 7 番35号
(72)発明者 網 隆明
東京都品川区北品川 6 丁目 7 番35号 ソニ
ー株式会社内
(72)発明者 石田 祐一
東京都品川区北品川 6 丁目 7 番35号 ソニ
ー株式会社内
(74)代理人 100082762
弁理士 杉浦 正知

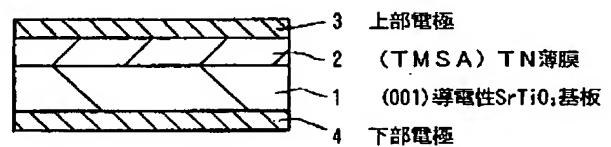
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アクチュエータ及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 電気刺激入力により比較的速い応答速度で制御性良く伸縮動作を行わせることができ、圧電素子として比較して充分大きな変位を得ることができ、しかも特定の方向に伸縮動作を行わせることができ、溶液供給系も不要であり、バランスの良い特性を有するアクチュエータ及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 (001)導電性SrTiO₃基板1上に層間化合物であるKTiNbO₃薄膜を形成し、そのイオン交換を行ってHTiNbO₃薄膜を形成し、更にこのHTiNbO₃薄膜に対してトリメチルステアリンアンモニウムイオン (TMSA) のインターカレーションを行うことにより (TMSA) TN薄膜2を形成する。この (TMSA) TN薄膜2上に上部電極3を形成し、SrTiO₃基板1の裏面に下部電極4を形成して薄膜アクチュエータを構成する。上部電極3と下部電極4との間に電圧を印加することにより伸縮動作を行わせる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 層状化合物の層間物質の状態を変化させることにより層間距離を変化させ、伸縮動作を行わせるようにしたことを特徴とするアクチュエータ。

【請求項 2】 上記層状化合物の層間物質の状態変化が相変化であることを特徴とする請求項 1 記載のアクチュエータ。

【請求項 3】 上記層状化合物の層間物質の状態変化が温度変化による相変化であることを特徴とする請求項 1 記載のアクチュエータ。

【請求項 4】 所定の温度付近で温度変化による伸縮動作は、上記所定の温度付近より高い温度及び低い温度での変化による伸縮動作よりも大きいことを特徴とする請求項 1 記載のアクチュエータ。

【請求項 5】 上記所定の温度は上記層状化合物の組成に依存することを特徴とする請求項 4 記載のアクチュエータ。

【請求項 6】 上記層状化合物の層間物質の状態変化が電気刺激の入力により生ずることを特徴とする請求項 1 記載のアクチュエータ。

【請求項 7】 上記層状化合物が第 1 の電極及び第 2 の電極で挟まれた構造を有することを特徴とする請求項 6 記載のアクチュエータ。

【請求項 8】 上記層状化合物はイオン交換可能な層間化合物であることを特徴とする請求項 1 記載のアクチュエータ。

【請求項 9】 上記層状化合物は有機無機複合系からなることを特徴とする請求項 1 記載のアクチュエータ。

【請求項 10】 上記層間化合物は Ti 及び Nb を含有する複合酸化物であることを特徴とする請求項 8 記載のアクチュエータ。

【請求項 11】 上記層間化合物は $KTiNbO_6$ 、またはそのイオン交換体であることを特徴とする請求項 8 記載のアクチュエータ。

【請求項 12】 上記層間物質は直鎖アンモニウムイオンであることを特徴とする請求項 9 記載のアクチュエータ。

【請求項 13】 上記直鎖アンモニウムイオンは直鎖四級アンモニウムイオンであることを特徴とする請求項 12 記載のアクチュエータ。

【請求項 14】 上記直鎖四級アンモニウムイオンはトリメチルステアリルアンモニウムイオンであることを特徴とする請求項 13 記載のアクチュエータ。

【請求項 15】 薄膜形状を有することを特徴とする請求項 1 記載のアクチュエータ。

【請求項 16】 層状化合物の層間物質の状態を変化させることにより層間距離を変化させ、伸縮動作を行わせるようにしたアクチュエータの製造方法であって、上記層状化合物としてイオン交換可能な第 1 の層間化合物を基板の一方の主面上に形成する工程と、

上記第 1 の層間化合物に対してイオン交換を行うことにより第 2 の層間化合物を形成する工程と、

上記第 2 の層間化合物に対して上記層間物質のインターカレーションを行うことにより第 3 の層間化合物を形成する工程とを有することを特徴とするアクチュエータの製造方法。

【請求項 17】 上記層状化合物の層間物質の状態変化が相変化であることを特徴とする請求項 16 記載のアクチュエータの製造方法。

10 【請求項 18】 上記層状化合物の層間物質の状態変化が温度変化による相変化であることを特徴とする請求項 16 記載のアクチュエータの製造方法。

【請求項 19】 上記層状化合物の層間物質の状態変化が電気刺激の入力により生ずることを特徴とする請求項 16 記載のアクチュエータの製造方法。

【請求項 20】 上記第 3 の層間化合物上に第 1 の電極を形成する工程と、上記基板の他方の主面上に第 2 の電極を形成する工程とを更に有することを特徴とする請求項 16 記載のアクチュエータの製造方法。

20 【請求項 21】 上記層状化合物は有機無機複合系からなることを特徴とする請求項 16 記載のアクチュエータの製造方法。

【請求項 22】 上記層間化合物は Ti 及び Nb を含有する複合酸化物であることを特徴とする請求項 16 記載のアクチュエータの製造方法。

【請求項 23】 上記層間化合物は $KTiNbO_6$ 、またはそのイオン交換体であることを特徴とする請求項 22 記載のアクチュエータの製造方法。

【請求項 24】 上記層間物質は直鎖アンモニウムイオンであることを特徴とする請求項 21 記載のアクチュエータの製造方法。

【請求項 25】 上記直鎖アンモニウムイオンは直鎖四級アンモニウムイオンであることを特徴とする請求項 24 記載のアクチュエータの製造方法。

【請求項 26】 上記直鎖四級アンモニウムイオンはトリメチルステアリルアンモニウムイオンであることを特徴とする請求項 25 記載のアクチュエータの製造方法。

【請求項 27】 上記直鎖四級アンモニウムイオンのハロゲン化物を溶媒に溶かし、この溶液に難溶性のハロゲン化物を形成するイオンを含有する水酸化物または酸化物を添加したもので上記第 2 の層間化合物を処理することにより上記第 2 の層間化合物に対して上記直鎖四級アンモニウムイオンのインターカレーションを行うことにより上記第 3 の層間化合物を形成するようにしたことを特徴とする請求項 16 記載のアクチュエータの製造方法。

【請求項 28】 上記直鎖四級アンモニウムイオンのハロゲン化物は塩化物であることを特徴とする請求項 27 記載のアクチュエータの製造方法。

50 【請求項 29】 上記直鎖四級アンモニウムイオンのハ

ロゲン化物は塩化トリメチルステアリルアンモニウムであることを特徴とする請求項 27 記載のアクチュエータの製造方法。

【請求項 30】 上記難溶性のハロゲン化物を形成するイオンを含有する水酸化物または酸化物は水酸化銀または酸化銀であることを特徴とする請求項 27 記載のアクチュエータの製造方法。

【請求項 31】 導電性基板の一方の主面上に KTiNbO_3 、薄膜を形成する工程と、
上記 KTiNbO_3 、薄膜のイオン交換を行って HTiNbO_3 、薄膜を形成する工程と、
上記 HTiNbO_3 、薄膜にトリメチルステアリルアンモニウムイオンのインターカレーションを行う工程と、
上記インターカレーションを行うことにより得られる薄膜上に第 1 の電極を形成する工程と、
上記導電性基板の他方の主面上に第 2 の電極を形成する工程とを有することを特徴とするアクチュエータの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、アクチュエータ及びその製造方法に関し、特に、層状化合物を用いたアクチュエータ、より詳細には無機ホスト層と有機ゲスト分子との物理化学的性質の差異を活用した有機無機複合アクチュエータに適用して好適なものである。

【0002】

【従来の技術】アクチュエータに関しては、古くから流体圧を利用するもの（油圧・空圧）、電磁モータ、電歪（圧電）素子、形状記憶合金を用いたもの等、多くのものが提案されており、それぞれ適した用途で実用化されているのは周知の事実である。しかしながら、いわゆる人工筋肉としての使用に耐え得る、発生力・応答速度・変位量或いは出力重量比等々を、バランス良く兼ね備えた材料は未だ開発されていないのが現状である。この目的のため、現在最も鋭意研究されているのは、高分子ゲル（例えば、米国特許第 5250167 号、米国特許第 5389222 号）である。これは電圧印加、周囲の溶液濃度等の環境変化で膨潤・収縮するもので、出力は生体筋に比較的近いものが実現できる可能性がある一方、強度・耐久性に問題があると言われており、異方性がないために特定の方向に伸縮動作できないのが欠点である。また、通常溶液を使用するため、溶液供給系が必要になるというデメリットもある。更に、最近、高分子エラストマーを用いて生体筋に近い特性を得たとの報告もある（Science, vol. 287, 836）が、これは基本的に静電気力を用いるものであるため、 $1\text{MV}/\text{cm}$ 程度の極めて大きな電界を印加することが必要であり、巨視的スケールで動作させるにはさらなるブレイクスルーが必要になると考えられる。

【0003】一方、層状化合物のインターカレーション

反応をアクチュエータに利用しようとする考えがある。これまでに提案されているものでは、黒鉛層間化合物層を伸縮部位として備え、この伸縮部位の膨張または収縮を形状変位動作に利用するよう構成したアクチュエータ（特開平 2-131376 号公報）、粘土鉱物の層間に有機陽イオンとインターカレントが保持され、外部環境の変化に応じてインターカレントの出入りが可能で、それに応じて層間距離も変化するもの（特開平 2-293315 号公報、特開平 2-292084 号公報）、銀イオン導電性固体電解質等の酸化還元反応に伴う可逆的な体積変化を利用するアクチュエータ（特開平 4-127885 号公報）等がある。これらは、全て電気化学的反応を利用するものである。また、無機層状化合物の層間に有極性化合物（特開平 5-110153 号公報）または疎水化イオン（特開平 6-125120 号公報）をインターカレートさせた材料に電界を印加することにより、層間分子の配向状態を変化させるアクチュエータも提案されている。更に、層間領域に粒子線または電磁波との相互作用によって分子または電子構造が変化する化学種を包接させた位置記録材料（特開平 2-103033 号公報）、粘土の層間の厚さを、光を当てることにより制御する材料（Materials Research Bulletin, 33(1998)1693、特開平 11-279134 号公報、毎日新聞朝刊 1999 年 12 月 6 日）等、光駆動によるアクチュエータも提案されている。

【0004】以上のアクチュエータのうち、電気化学的反応を利用するものは、電圧または電流の入力であり、制御性に優れるものの、本質的に物質移動を伴うため、応答速度に限界がある。電界による層間分子の配向状態を変化させるものは、圧電素子とほぼ同程度である。1% 程度以下の極めて微少な変位しか実現されていない。光駆動のものは、4% もの大きな変位が得られるものの、収縮に 1 時間程度の紫外線照射、伸長には 2 日間の室温放置及び 1 時間の 50°C でのアニールが必要（Materials Research Bulletin, 33(1998)1693）という状況で、やはり応答速度は実用的なレベルではない。一方、例えば有機無機複合系の一種であり、エキシトン発光レーザ用の材料として研究されている（ $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_2$ ） PbI_2 等の系で、格子定数が温度変化により 10% 程度変化する、という報告がある（Solid State Communication, 77(1991)923）。しかしながら、これは電気刺激入力ではなく、またアクチュエータ応用を意図したものでもない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このような状況下、電圧・電流等、制御性の良い電気刺激を入力して伸縮動作が可能で、圧電素子と比較して充分大きな変位が得られ、かつ電気化学的物質移動を伴うアクチュエータや上述した光駆動素子よりも応答速度の速いアクチュエータが実現できれば、人工筋に求められるバランス良い特性

が得られることになる。また、高分子ゲルのように異方性がなかったり、あるいは溶液供給系が必要になるといった欠点もない。

【0006】したがって、この発明が解決しようとする課題は、制御性良く伸縮動作を行わせることができ、圧電素子と比較して充分大きな変位を得ることができ、しかも異方性があることにより特定の方向に伸縮動作を行わせることができる固体変位素子としてのアクチュエータ及びその製造方法を提供することにある。この発明が解決しようとする他の課題は、電気刺激入力により速い応答速度で制御性良く伸縮動作を行わせることができ、圧電素子と比較して充分大きな変位を得ることができ、しかも異方性があることにより特定の方向に伸縮動作を行わせることができ、溶液供給系も不要であり、バランスの良い特性を有する固体変位素子としてのアクチュエータ及びその製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、従来技術が有する上記の課題を解決すべく、鋭意検討を行った。その結果、アクチュエータの伸縮動作を担う宿主材料として、層間の物質状態の変化を層間距離の変化として巨視的スケールで取り出し得る層間化合物を選択し、これにインターカレーションの手法で有機ゲストイオンを層間物質として導入するのが有効であるという結論に至った。そして、適切な材料選択及びプロセス条件の最適化によりこの有機無機複合系の導電率を制御した上で、電気刺激入力、例えば電圧印加を行うことにより、適切にジュール熱を発生せしめ、有機分子の状態の変化、すなわち相変化を起こさせ、結果として通常の熱膨張では達成出来ない異方性をもった大きな変位を創出することが可能になる。

【0008】この発明は、上記の知見に基づいて更に種々検討を行った結果、案出されたものである。すなわち、上記課題を解決するために、この発明の第1の発明は、層状化合物の層間物質の状態を変化させることにより層間距離を変化させ、伸縮動作を行わせるようにしたことを特徴とするアクチュエータである。

【0009】この発明の第2の発明は、層状化合物の層間物質の状態を変化させることにより層間距離を変化させ、伸縮動作を行わせるようにしたアクチュエータの製造方法であって、層状化合物としてイオン交換可能な第1の層間化合物を基板の一方の主面上に形成する工程と、第1の層間化合物に対してイオン交換を行うことにより第2の層間化合物を形成する工程と、第2の層間化合物に対して層間物質のインターカレーションを行うことにより第3の層間化合物を形成する工程とを有することを特徴とするものである。

【0010】この発明において、層状化合物の層間物質の状態変化は相変化、具体的には、温度変化による相変化あるいは電気刺激（電圧、電流）の入力により生ずる

相変化である。この相変化は可逆、不可逆のいずれであってもよい。また、例えば、所定の温度付近で温度変化による伸縮動作は、この所定の温度付近より高い温度及び低い温度での変化による伸縮動作よりも大きい。この所定の温度は通常、層状化合物の組成に依存する。気刺激入力による相変化を用いる場合には、典型的には、層状化合物を第1の電極及び第2の電極で直接または間接的に挟んだ構造とする。

【0011】ここで、この層間物質の状態変化には、電界印加により極性分子が単に配向分極する場合や、光照射により分子がシストランス転移を起こす場合や、層間物質が層状化合物を出入りする場合は含まれないものとする。また、層間物質の状態変化による層間距離の変化には、単なる熱膨張によるものは含まれないものとする。この層間物質の状態変化は、具体的には、分子の傾斜角度、キンクの発生等で、結果的に層間距離の変化を生ずるものを言う。

【0012】層状化合物は、典型的には、イオン交換可能な層間化合物である。これらの例は、例えば、セラミックス 31(1996)414等にまとめられているように、 KLaNb_2O_7 、 $\text{RbNdNb}_2\text{O}_7$ 、 $\text{RbBiNb}_2\text{O}_7$ 、 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Na}_2\text{Gd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{K}_{1-x}\text{La}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{RbCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{10-x}$ 、 $\text{KCa}_2(\text{Ca}, \text{Sr})_{n-3}\text{Nb}_3\text{Ti}_{n-3}\text{O}_{3n+1}$ ($3 \leq n < 7$) 等のイオン交換性ペロブスカイト、あるいは、季刊化学総説 No. 42(1999)34等に記載されている、グラファイト、金属カルコゲナイド MX_2 ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$)、 MPX_3 ($\text{M}=\text{Mg}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{In}$; $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$)、金属酸化物 M_xO_y ($\text{M}=\text{Co}, \text{Mo}, \text{V}$; $\text{O}_{18}, \text{O}_{32}$ 、 V_2O_5 、 LiNbO_2 、 $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$)、 MOXO_4 ($\text{M}=\text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}$; $\text{X}=\text{P}, \text{As}$)、金属オキシハロゲナイド MOX ($\text{M}=\text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)、 LnOCl ($\text{Ln}=\text{Yb}, \text{Er}, \text{Tm}$)、金属リン酸塩 $\text{M}(\text{HPO}_4)_2$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Ce}, \text{Sn}$)、 $\text{Zr}(\text{ROP O}_3)_2$ ($\text{M}=\text{H}, \text{Rh}, \text{Me}$)、粘土鉱物・ケイ酸塩（スメクタイト族（モンモリロナイト、サポナイト等）、カオリン族（カオリナイト等）、マガディアイト、カネマイト）、複水酸化物 $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2][\text{A}^{n-}]_{x/n} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{2+}=\text{Al}, \text{Fe}$) 等、広範な例が挙げられる。取り分け Ti 、 Nb を含有する複合酸化物に関しては、例えばRevue de chimie mineral, t. 21(1984)391 等に記載されているように、 ATiNbO_5 、 ATi_2NbO_7 、 $\text{A}_3\text{Ti}_3\text{NbO}_{14}$ (A はアルカリ金属元素または水素)等、その他 $\text{K}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ 、 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 、 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 等を挙げることができる。これらの Ti 、 Nb の酸化物は、無機層が負に帯電しているため、後述するような正に帯電

した有機オニウムイオンを効果的に交換し、層間に保持するため、より好適に用いることが可能である。ただし、これらの複合酸化物は、実質的に同一の物質とみなすことができる範囲内で、不定比性（組成ずれ）があっても良いものとする。

【0013】層間物質としては、可逆的に相変化を起こさせ、可逆的に層間距離を変化させて伸縮動作を行わせる観点からは、好適には、直鎖アンモニウムイオン、例えば直鎖四級アンモニウムイオン、取り分けトリメチルステアシルアンモニウムイオンが用いられる。

【0014】この発明の第2の発明において、層間物質として直鎖四級アンモニウムイオンを用いる場合、そのインターカレーションは、好適には、この直鎖四級アンモニウムイオンのハロゲン化物を溶媒に溶かし、この溶液に難溶性のハロゲン化物を形成するイオンを含有する水酸化物または酸化物を添加したもので第2の層間化合物を処理することにより行われる。ここで、直鎖四級アンモニウムイオンのハロゲン化物としては、塩化物、特に塩化トリメチルステアシルアンモニウムが好適に用いられる。難溶性のハロゲン化物を形成するイオンを含有する水酸化物または酸化物としては、例えば、水酸化銀または酸化銀が用いられる。

【0015】上述のように構成されたこの発明によれば、層状化合物の層間物質の状態を変化させることにより層間距離を変化させるようにしているので、層間物質の適切な選択により、圧電素子に比べて十分に大きな変位を制御性良く得ることができる。また、層状化合物はその構造上大きな異方性を有し、層間距離の変化により層に垂直な方向に伸縮動作を行わせることができる。また、温度変化あるいは電気刺激入力により層間物質の状態変化を起こさせる場合には、溶液供給系は不要である。更に、特に、入力に電気刺激を用いることにより、物質移動を伴わずに伸縮動作を行わせることができ、速い応答速度を得ることができる。そして、層間距離の増減、ひいてはアクチュエータ挙動は、インターカレートするゲスト分子に依存して多様に変化することから、これらのゲスト分子の選択により、様々な特性を持ったアクチュエータを実現することが可能である。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、この発明の一実施形態について図面を参照しながら説明する。なお、実施形態の全図において、同一または対応する部分には同一の符号を付す。

【0017】この発明によるアクチュエータは、基本的にはその形状等に依らないものであるが、より低い動作電圧で十分な変位を得るためには、薄膜形状であることが好ましい。そこで、この発明の一実施形態においては、薄膜アクチュエータについて説明する。

【0018】図1はこの発明の一実施形態による薄膜アクチュエータを示す。図1に示すように、この薄膜アク

チュエータにおいては、基板として(001)導電性SrTiO₃、基板1を用いる。この導電性SrTiO₃、基板1には、その導電性を付与するために、例えばNbまたはLaがドーピングされている。この導電性SrTiO₃、基板1の形状は基本的にはどのような形状であつてもよいが、典型的には正方形である。この導電性SrTiO₃、基板1の一方の主面上には、HTiNbO₃（以下「HTN」と略称する）薄膜にトリメチルステアシルアンモニウム（TMSA）が層間物質としてインターカレートされた（TMSA）TN薄膜2が形成されている。この（TMSA）TN薄膜2の面方位は（001）である。また、この（TMSA）TN薄膜2の厚さは例えば4μm程度である。この（TMSA）TN薄膜2の構造を図2に示す。また、図3AにTMSAの分子構造を示す。この（TMSA）TN薄膜2上には、例えば厚さ500nm程度のAu膜からなる上部電極3が形成されている。一方、導電性SrTiO₃、基板1の裏面には、例えば厚さ100nm程度のPt膜からなる下部電極4が形成されている。

【0019】上述のように構成されたこの薄膜アクチュエータにおいては、上部電極3と下部電極4との間に電圧を印加することにより、（TMSA）TN薄膜2の層間物質であるTMSAの状態変化（相変化）を起こさせて層間距離を変化させることで伸縮動作を行わせる。

【0020】次に、この薄膜アクチュエータの製造方法について説明する。まず、図4Aに示すように、例えばNbまたはLaがドーピングされた(001)導電性SrTiO₃、基板1を用意し、その一主面上にKTiNbO₃（以下「KTN」と略称する）薄膜5を形成する。このKTiNbO₃、薄膜5の構造を図5に示す。導電性SrTiO₃、基板1のサイズは例えば10mm角または5mm角である。このKTN薄膜5の形成には、例えばMOD（Metal Organic Decomposition）法やゾルゲル（Sol-Gel）法を用いるのが簡便であるが、スパッタ法、電子線蒸着法、分子線エピタキシー（MBE）法、有機金属化学気相成長（MOCVD）法、レーザアブレーション法等の気相成長法を用いても良い。ここでは、MOD法によりKTN薄膜5を形成する場合について説明する。

【0021】このMOD法によるKTN薄膜2の形成においては、有機金属ソースとして、複合アルコキサイドであるKTi₂（O-iPr）₂、及びKNb₂（O-Et）₂を用いる。溶媒としては各々イソプロパノール及びエタノールを用い、溶液濃度は0.5mol/lとする。これらを1:1の組成比で混合することにより、KTiNbO₃の組成の薄膜を形成するための原料溶液を得ることができる。この原料溶液は、大気中の水分及びCO₂に極めて敏感であるので、溶液組成の調整は乾燥窒素ボックス中で、シリンジとバイアル瓶とにより行う。

【0022】KTN薄膜5の形成は、上述のようにして得られた原料溶液を導電性SrTiO₃基板1上にスピコートすることにより行う。コート条件は、例えば、

- 1) スプレッドスピン (Spread spin) : 1000 rpm, 0.5秒
- 2) メインスピン (Main spin) : 6000 rpm, 20秒

とする。使用するコート装置のサンプルスペースは窒素フローでパージされており、細孔から挿入したシリンジにより原料溶液を基板上に滴下する。

【0023】次に、導電性SrTiO₃基板1上に上述のように原料溶液をスピコートした試料の乾燥を行った後、結晶化のためのアニールを行う。このアニールは、好ましくは酸素フロー中、急熱急冷法により、1000℃で20分を行う。この結晶化アニールにより、エピタキシャル成長した成分を含んだ高配向のKTN薄膜5を得ることができる。以上のような原料溶液のスピコート及び結晶化アニールを3回繰り返して例えば膜厚約1μmのKTN薄膜5を得る。

【0024】次に、上述のようにしてMOD法により得られたKTN薄膜5を1Nの塩酸中で室温にて攪拌しながら1時間処理することによりそのKTN中のK⁺をH⁺で置換し、図4Bに示すように、HTN薄膜6を形成する。このHTN薄膜6の構造を図6に示す。この塩酸処理後のHTN薄膜6中には通常3at%程度のKが残留するが、塩酸処理中に昇温したり処理時間を長くしたりすると、この塩酸による導電性SrTiO₃基板1のエッチングを無視することができなくなり、HTN薄膜6の膜剥がれが生じるおそれがあるので、注意が必要である。

【0025】次に、図4Cに示すように、HTN薄膜6を、pH調整を行ったTMSAOH水溶液で処理することによりTMSA⁺をインターカレートして、(TMSA)TN薄膜2を形成する。このインターカレーションによる(TMSA)TN薄膜2の形成は、具体的には次のようにして行われる。TMSAは通常、塩化物等の塩として供給される。0.1NのTMSACl溶液は弱酸性(pH~3.9)であるので、プロトン濃度を無視することができず、このプロトンがTMSA⁺のインターカレートを妨げる。このような場合には、pH調整剤を添加するのが有効であるが、プロトン以外の陽イオンを生ずるようなものであれば、これがインターカレーション反応で層間に取り込まれてしまうおそれがある。これを防止するためには、pH調整剤として、溶液中に存在する塩化物イオンと結合して難溶性の塩を形成し、沈澱するような水酸化物(または酸化物でも同様)を用いる必要がある。ここでは、このpH調整剤としてAg₂Oを添加する。このAg₂OをpH調整剤として添加した場合にはAgClが形成されるが、このAgClの溶解性にも注意が必要であり、具体的にはAgClは水には

難溶であるが、アンモニア水溶液には可溶である。これは、錯イオン(ジアンミン銀イオン)を形成することが原因であることが知られており、アミン水溶液の場合にも類似の反応が起きることが危惧されるので、添加量は最小限に留めることが望ましい。もっとも、ここで用いている四級アミンであるTMSAの場合、この反応はそれ程問題とはならないと考えられる。TMSAClの加水分解度は1/1000程度で平衡し、基本的にはmol比で1/1000程度のAg⁺を添加すれば事足りるのであるが、AgClの沈澱により平衡状態が若干加水分解側にずれるので、これよりはやや多めにAg₂Oを添加する必要がある。具体的には、pH測定の結果、mol比で2/1000程度の(1/2)Ag₂Oの添加で必要充分と考えられる。このとき、このTMSAOH水溶液のpHは約10.3である。このようにしてpH調整を行ったTMSAOH水溶液中で、HTN薄膜6を室温にて12時間処理してイオン交換を行い、(TMSA)TN薄膜2を形成する。このようにしてHTN薄膜6に対してインターカレーションを行うことにより得られる(TMSA)TN薄膜2の厚さは、層間の拡大によりHTN薄膜6の厚さの約4倍(~4μm)になっていると考えられる。

【0026】次に、(TMSA)TN薄膜2を形成した試料をオープンにて80℃で60時間アニールする。この後、(TMSA)TN薄膜2上に例えばAuを真空蒸着して上部電極3を形成するとともに、導電性SrTiO₃基板1の裏面に例えばPtをスパッタリング法などにより形成して下部電極4を形成する。

【0027】次に、この薄膜アクチュエータの評価結果について説明する。この評価は図7に示すような配置を用いて行った。評価用試料としては、(TMSA)TN薄膜2上に厚さ約500nmで2mm×3mmの形状のAu膜を形成して上部電極3とし、一方、(001)Si基板7の一主面上にPtを例えば厚さ約100nm蒸着してPt下部電極8を形成し、更にこのPt下部電極8と導電性SrTiO₃基板1の裏面とをIn金属粒9で圧着したものを用いた。これらのPt下部電極8及びIn金属粒9が図1の下部電極4に相当する。なお、In金属粒9で圧着する代わりに、例えば銀ペースト等で接着を行っても良い。

【0028】このようにして得られた評価用試料を薄膜X線回折(XRD)装置に装着し、上部電極3及びPt下部電極8にそれぞれプローブ10、11を立てることにより、薄膜アクチュエータに対する電圧印加を行った。(TMSA)TN薄膜2等の面間隔は、導電性SrTiO₃基板1の(002)ピークの強度が最大になるように軸立てを行った後、θ/2θ-スキャンを行い、評価した。

【0029】図8に、(TMSA)TN薄膜2の形成直後(as-made)の試料、(TMSA)TN薄膜2の形成後

に室温で60時間保持した試料、(TMSA) TN薄膜2の形成後に80℃で60時間保持した試料、及び、

(TMSA) TN薄膜2の形成後に室温で4日間保持し、上部電極3の形成後、測定直前の試料のX線回折スペクトルを示す。これらの試料の作製に用いた薄膜形成、インターカレーション等の実際のプロセスは上記と同様であるので、説明を省略する。図8より、形成直後の(TMSA) TN薄膜2のc軸長は63.51Åであり、室温で60時間保持しても殆ど変化はないことが分かる。一方、80℃での60時間のアニールによりc軸長は72.95Å程に拡大している。更に、4日間の室温保持及び上部電極3の形成後、測定直前では、更に

(TMSA) TN薄膜2の層間拡大が生じている。この変化については、上部電極3を形成するためのAu蒸着時の熱により更にアニールされた可能性もある。この拡大の再現性は定量的には不十分であるが、少なくとも、アニールにより層間拡大すること自体は再現性がある。

【0030】図9に、導電性SrTiO₃基板1に対し-20Vの電圧を印加した場合のX線回折スペクトルの変化を示す。図9より、-20Vの電圧印加後は電圧印加前(0V)に比べて(002)ピーク、(004)ピークとも低角シフトしており、(TMSA) TN薄膜2が層間伸長していることが分かる。(004)ピーク的位置から(TMSA) TN薄膜2の歪みは約7.2%と見積もられた。

【0031】図10に、-18V~+18Vの電圧を繰り返し印加した場合の(004)回折の挙動を示す。ゆっくりと昇圧し、またスキャンにも時間を要するので、一測定に数分程度の時間を要している。+5V~+10Vの印加電圧では、層間がやや収縮する傾向が認められるが、+15V程度で伸長に転じている。この傾向は印加電圧の符号に依らない。

【0032】図10を(TMSA) TN薄膜2のc軸長(格子定数c₀)・歪みの印加電圧依存性に焼き直したものが図11である。図11から分かるように、ヒステリシスを伴っており、印加電圧の符号に対してほぼ対称的な挙動を示している。歪み5%程度の範囲で、繰り返し応答を示した。

【0033】図12に図10および図11の測定に用いた試料の電流(I)-電圧(V)特性を示す。試料は基本的に導電性を有しており、18Vの印加では約30mAの定常電流(電力で~500mW相当)が流れる。実際、アニールを行った同等の試料に熱電対を接触させて行った実験では、上述のような層間距離変化が観測された時の温度は約70℃であることが確認された。

【0034】次に、上述の評価試料の温度特性について述べる。これは本来の電圧印加で動作させるという主旨からは外れるが、この薄膜アクチュエータの動作原理を明らかにし、応用範囲を考える上では重要なものであ

る。

【0035】図13に、インターカレーション直後の試料の温度をパラメータとした昇温時のX線回折図形を示す。測定間隔は数分程度である。図13より、約80℃で(002)ピークより低角側に新たな回折が生じ、100℃程度ではほぼ完全にこの新しい相に変化していることが分かる。これは、層間の有機分子の状態が変わることによって、この有機無機複合系である(TMSA) TN薄膜2が相転移したと考えられる。図14に、同様の試料の降温時のX線回折図形を示す。図14より、少々熱履歴を伴うが、75℃前後で高角側に回折がシフトしていることが分かる。しかしながら、昇温前の回折位置と比較すると、完全には元に戻っておらず、層間変化にはアニールによる不可逆的な成分と相転移に起因する可逆的な成分とが存在することが分かる。

【0036】図15にこの試料を再び昇温した時のX線回折図形を示す。図15より、今度はやや低温の75℃付近で回折ピークが低角側にシフトすることが分かる。再度降温すると(図16)、67℃前後で高角シフトし、室温ではほぼ二度目の昇温前の層間隔に戻っている。

【0037】以上の結果を相図にまとめたものが図17である。図17より、一度アニールした試料では繰り返し伸縮動作することが分かる。

【0038】次に、この一実施形態によるアクチュエータとの比較例について説明する。まず、比較例1について説明する。この比較例1では、層間物質としてTMSAの代わりにステアリルアミン(Stearylamine)(SA)(図3Bにその分子構造を示す)をインターカレートした場合について述べる。図18に、インターカレーション直後の試料の温度をパラメータとした昇温時のX線回折図形を示す。図18より、この試料の場合、測定範囲では、相転移に起因すると考えられる不連続な挙動が認められず、連続的に高角シフトしていることが分かる。降温時には(図19)、殆ど変化することなく、不可逆なアニール効果であることが分かる。

【0039】次に、比較例2について説明する。この比較例2では、層間物質としてTMSAの代わりにジメチルステアリルアミン(Dimethylstearylamine)(DMSA)(図3Cにその分子構造を示す)をインターカレートした場合について述べる。図20に、インターカレーション直後の試料の温度をパラメータとした昇温時のX線回折図形を示す。この試料の場合は、約60℃で相転移に起因すると考えられる不連続な挙動が認められ、高角側にシフトする。しかしながら、降温時には(図21)、僅かに低角に戻るものの、不連続的な挙動は認められず、アクチュエータ動作としては不可逆であることが分かる。

【0040】次に、比較例3について説明する。この比較例3では、層間物質としてTMSAの代わりにメチル

ステアリルアミン (Methylstearylamine) (MSA)

(図3Dにその分子構造を示す)をインターカレートした場合について述べる。図22に、インターカレーション直後の試料の温度をパラメータとした昇温時のX線回折図形を示す。この試料の場合は、約70℃で相転移に起因すると考えられる不連続な挙動が認められ、回折ピークは低角側にシフトするが、その後、温度上昇に伴って再び連続的に高角側にシフトした。降温時には(図23)、やはり不連続的な挙動は認められず、僅かに高角にシフトし、室温では昇温前よりも狭い層間隔を示した。

【0041】なお、上述の比較例1、2、3で用いたSA、MSA及びDMSAについては塩ではなく、単体として入手することができる。これらの場合、 $H_2O : EtOH = 1 : 1$ の溶媒にて各々0.1Nの溶液を調整することにより、イオン交換可能である。

【0042】以上のように、この一実施形態によれば、ホスト材料として層間化合物であるKTN薄膜5あるいはHTN薄膜6を用い、これに有機ゲスト分子としてTMSAをインターカレーションにより導入することで

(TMSA) TN薄膜2を形成し、この(TMSA) TN薄膜2の上下を上部電極3と下部電極4とで挟んだ構造とすることにより薄膜アクチュエータを構成している。そして、上部電極3と下部電極4との間に電圧を印加することによりTMSAの状態変化を可逆的に起こさせることで(TMSA) TN薄膜2の層間距離を変化させ、伸縮動作を行わせるようにしている。この場合、入力に電気刺激である電圧を用いているため、速い応答速度、少なくとも数分以内の応答速度で制御性良く伸縮動作を行わせることができる。また、この薄膜アクチュエータによれば、5%以上、場合によっては15%以上もの大きな変位を得ることができ、しかも伸縮動作の方向は(TMSA) TN薄膜2に垂直な方向となることから伸縮動作に異方性を持たせることができる。更に、伸縮動作に溶液を用いないため、薄膜アクチュエータに溶液供給系を設ける必要がない。

【0043】以上のような特性を有する薄膜アクチュエータは、既に報告されている光駆動材料(応答速度~1時間) [Mat. Res. Bull., 33(1999)1693、第52回コロイド及び界面化学討論会講演予稿集p. 299(P112)]、電界駆動材料(変位<1%) [特開平5-110153号公報、特開平6-125120号公報] に対し、特性的に優れたものであると言える。

【0044】以上、この発明の一実施形態について具体的に説明したが、この発明は、上述の実施形態に限定されるものではなく、この発明の技術的思想に基づく各種の変形が可能である。

【0045】例えば、上述の一実施形態において挙げた数値、材料、構造、形状、プロセス等はあくまでも例にすぎず、必要に応じて、これらと異なる数値、材料、構

造、形状、プロセス等を用いてもよい。

【0046】具体的には、例えば、上述の一実施形態においては、この発明を薄膜アクチュエータに適用した場合について説明したが、この発明によるアクチュエータは薄膜形状に限定されることはなく、必要に応じて他の形状としてもよい。更に、薄膜アクチュエータの用途によっては、層間物質として、比較例に挙げたものを用いることも可能である。

【0047】

10 【発明の効果】以上説明したように、この発明によるアクチュエータによれば、層状化合物の層間物質の状態を変化させることにより層間距離を変化させ、伸縮動作を行わせるようにしていることにより、制御性良く伸縮動作を行わせることができ、圧電素子と比較して充分大きな変位を得ることができ、しかも異方性があることにより特定の方向に伸縮動作を行わせることができる。特に、電気刺激入力を用いることにより、比較的速い応答速度で制御性良く伸縮動作を行わせることができ、溶液供給系も不要であり、バランスの良い特性を有するアクチュエータを得ることができる。また、この発明によるアクチュエータの製造方法によれば、上記のような優れた特性を有するアクチュエータを容易に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の一実施形態による薄膜アクチュエータを示す断面図である。

【図2】(TMSA) TNの構造を示す略線図である。

【図3】TMSA、SA、DMSA及びMSAの分子構造を示す略線図である。

30 【図4】この発明の一実施形態による薄膜アクチュエータの製造方法を説明するための断面図である。

【図5】KTNの構造を示す略線図である。

【図6】HTNの構造を示す略線図である。

【図7】この発明の一実施形態において薄膜アクチュエータの評価に用いた配置を示す略線図である。

【図8】(TMSA) TN薄膜のX線回折図形の経時変化及びアニール効果を説明するための略線図である。

40 【図9】この発明の一実施形態による薄膜アクチュエータに対する-20Vの電圧印加に伴うX線回折スペクトルの変化を説明するための略線図である。

【図10】この発明の一実施形態による薄膜アクチュエータに対する印加電圧を-18V~+18Vの範囲で変化させたときの(004)回折の繰返し応答を示す略線図である。

【図11】この発明の一実施形態による薄膜アクチュエータにおける(TMSA) TN薄膜のc軸長及び歪みの印加電圧依存性を示す略線図である。

50 【図12】この発明の一実施形態による薄膜アクチュエータに対する電圧印加時のI-V特性の測定結果を示す略線図である。

【図13】インターカレーション直後の(TMSA)TN薄膜のX線回折図形の昇温時の温度特性を示す略線図である。

【図14】インターカレーション直後の(TMSA)TN薄膜のX線回折図形の降温時の温度特性を示す略線図である。

【図15】アニール後の(TMSA)TN薄膜のX線回折図形の昇温時の温度特性を示す略線図である。

【図16】アニール後の(TMSA)TN薄膜のX線回折図形の降温時の温度特性を示す略線図である。

【図17】(TMSA)TN薄膜の相図である。

【図18】インターカレーション直後の(SA)TN薄膜のX線回折図形の昇温時の温度特性を示す略線図である。

【図19】インターカレーション直後の(SA)TN薄膜のX線回折図形の降温時の温度特性を示す略線図である。

*【図20】インターカレーション直後の(DMSA)TN薄膜のX線回折図形の昇温時の温度特性を示す略線図である。

【図21】インターカレーション直後の(DMSA)TN薄膜のX線回折図形の降温時の温度特性を示す略線図である。

【図22】インターカレーション直後の(MSA)TN薄膜のX線回折図形の昇温時の温度特性を示す略線図である。

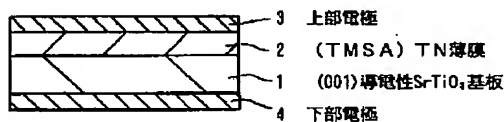
10 【図23】インターカレーション直後の(MSA)TN薄膜のX線回折図形の降温時の温度特性を示す略線図である。

【符号の説明】

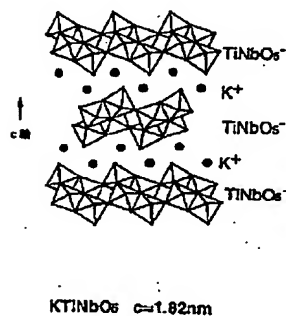
1・・・導電性SrTiO₃基板、2・・・(TMSA)TN薄膜、3・・・上部電極、4・・・下部電極、5・・・KTn薄膜、6・・・HTn薄膜

*

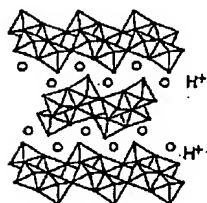
【図1】



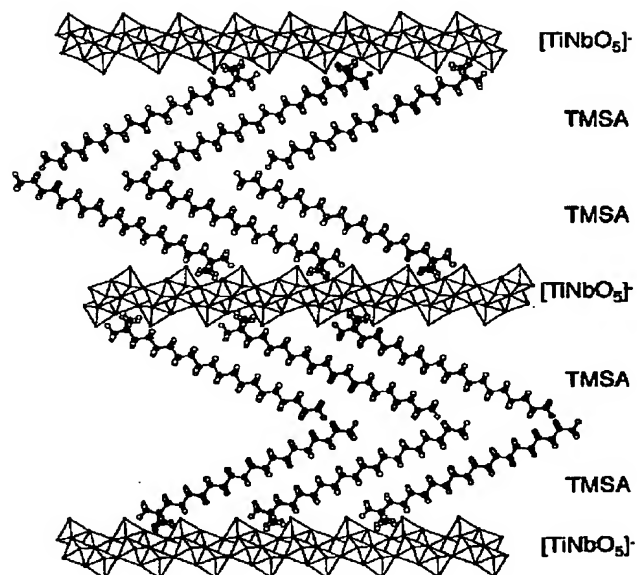
【図5】



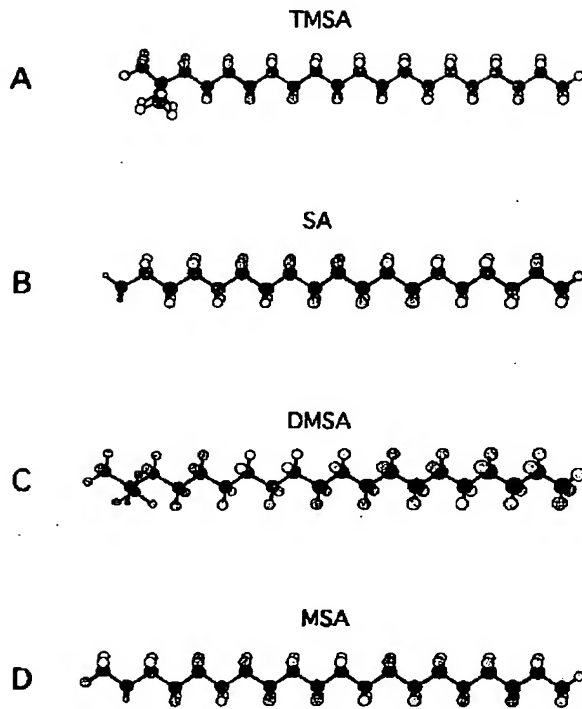
【図6】



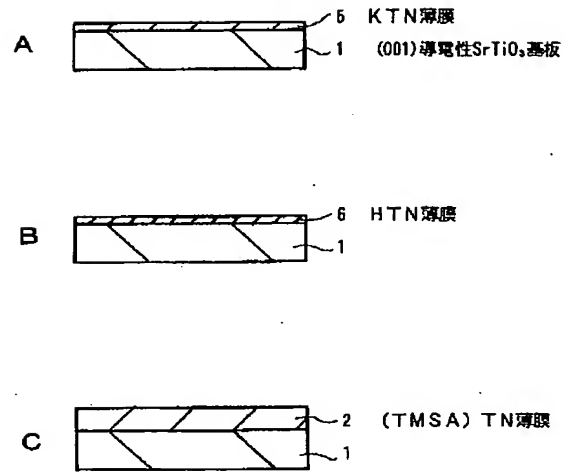
【図2】



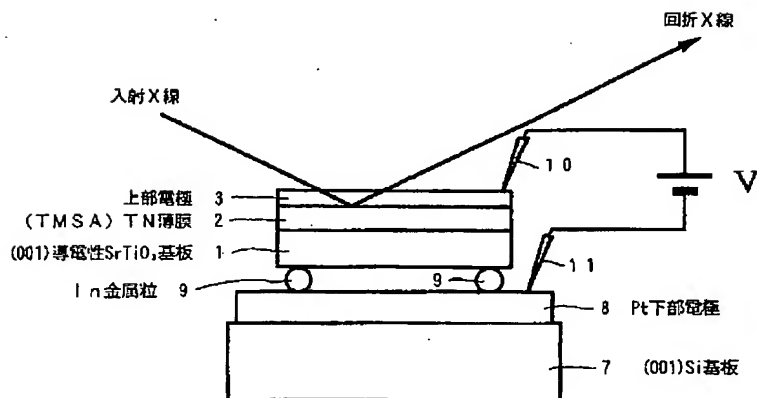
【図 3】



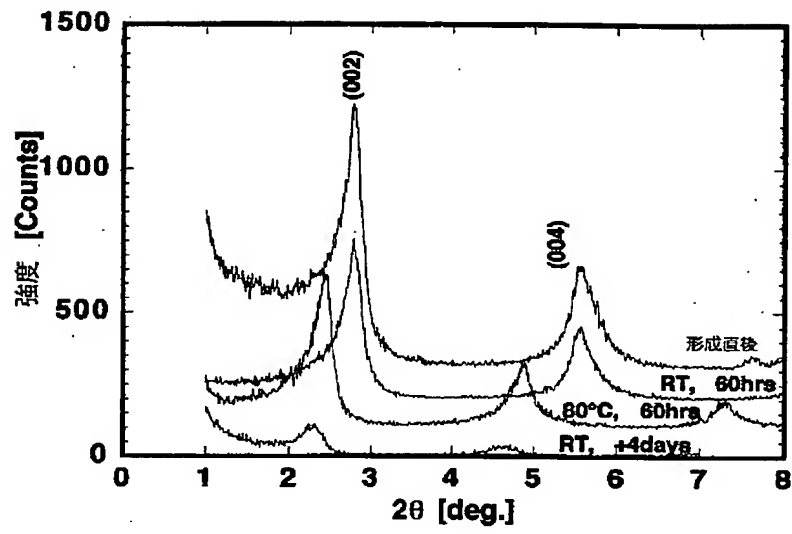
【図 4】



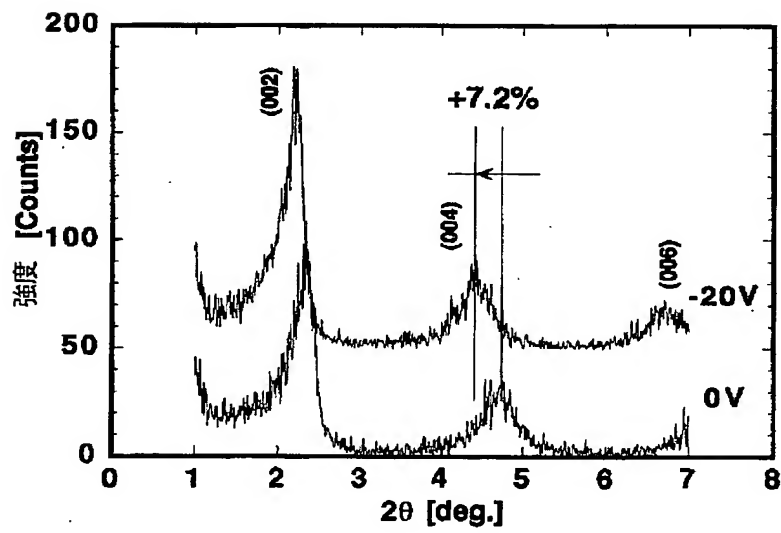
【図 7】



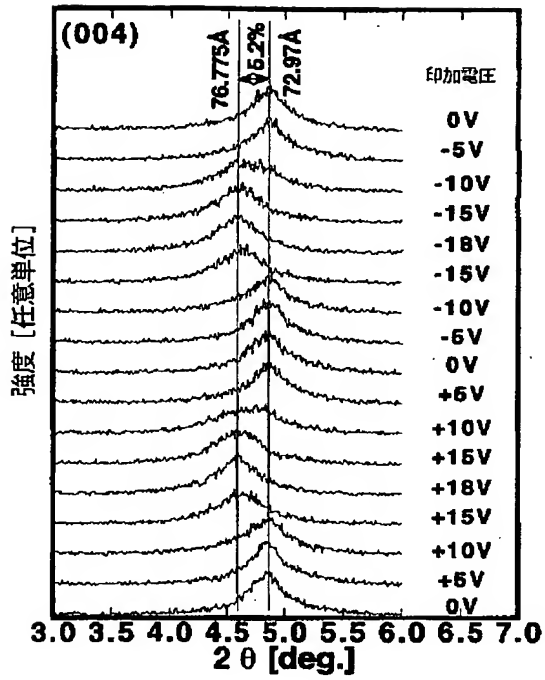
【図8】



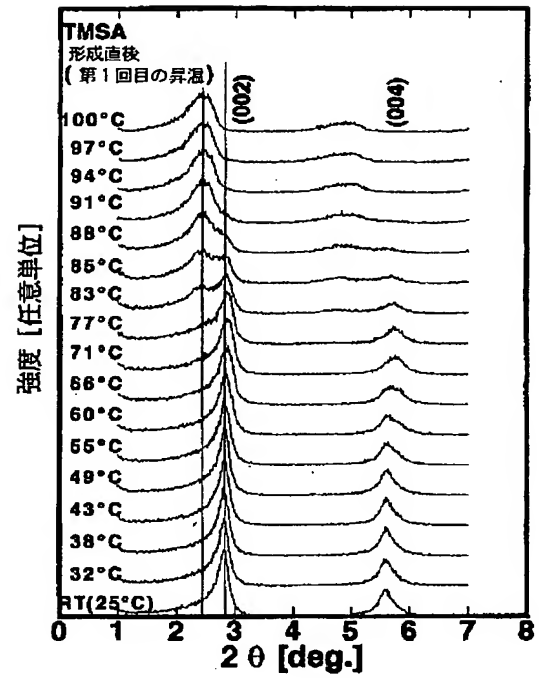
【図9】



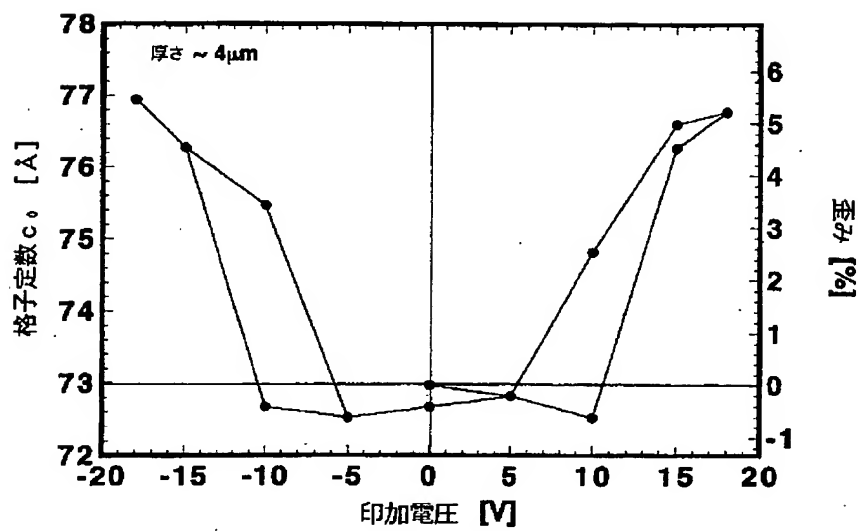
【図10】



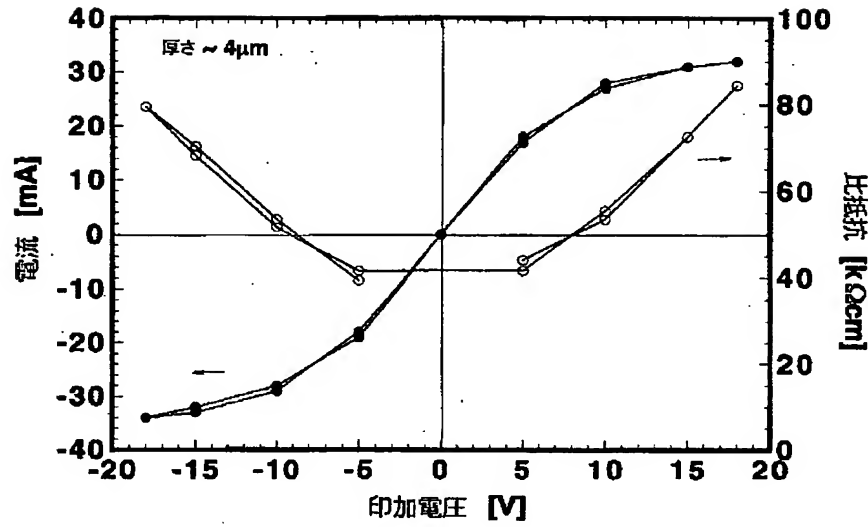
【図13】



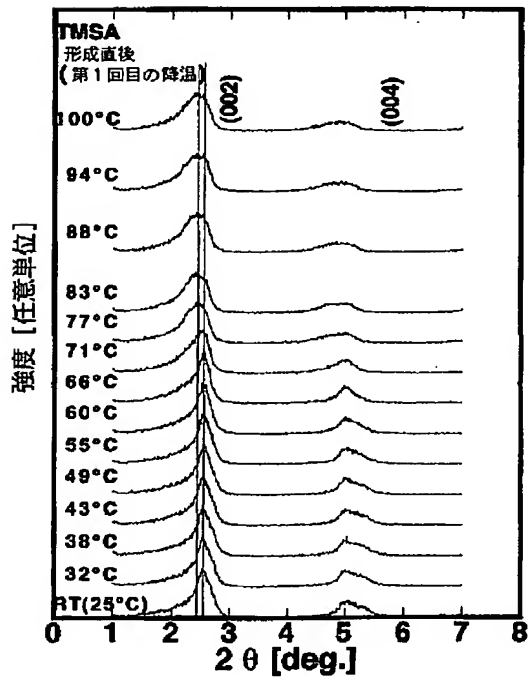
【図11】



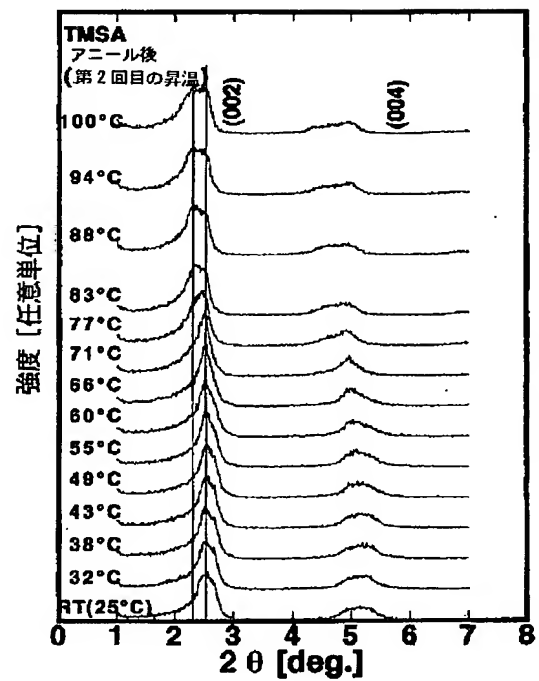
【図12】



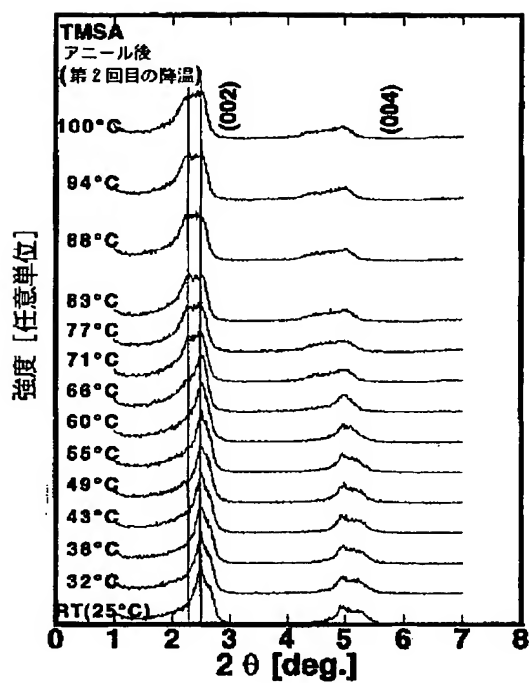
【図14】



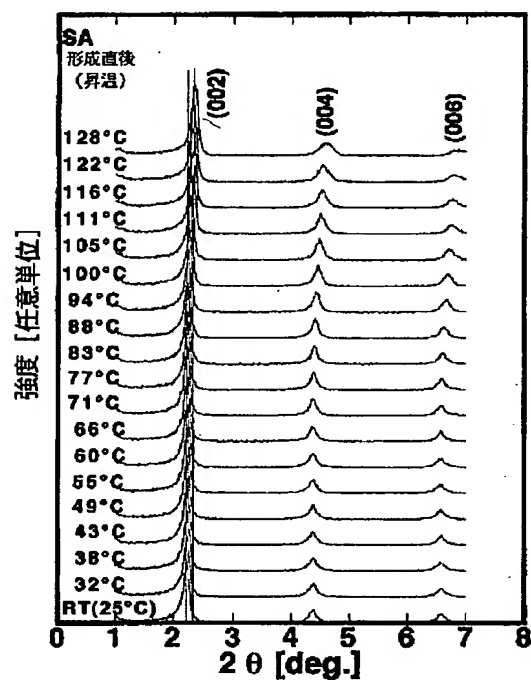
【図15】



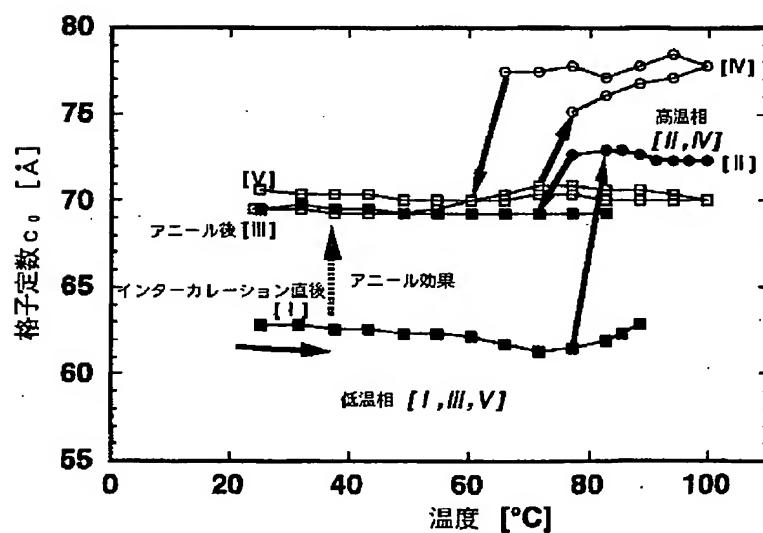
【図16】



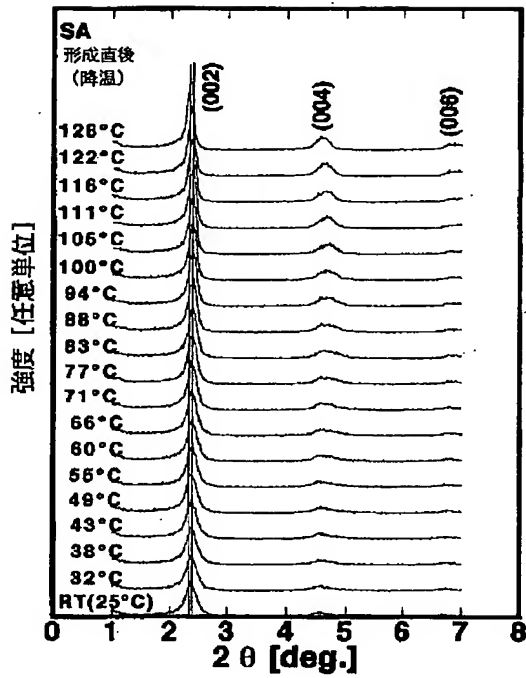
【図18】



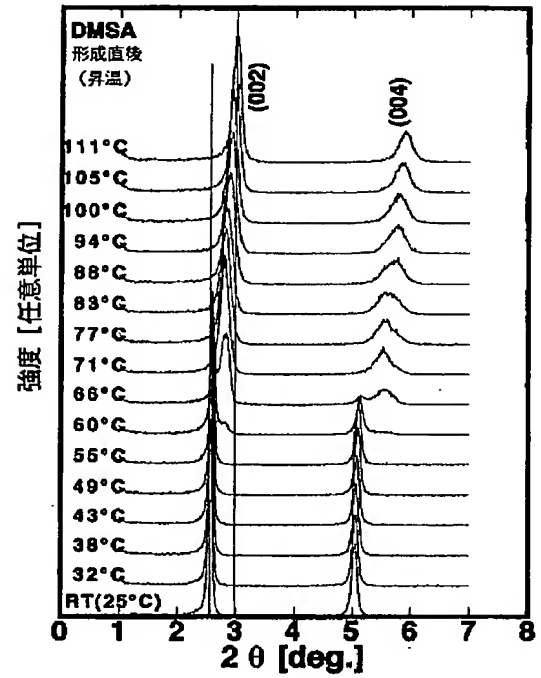
【図17】



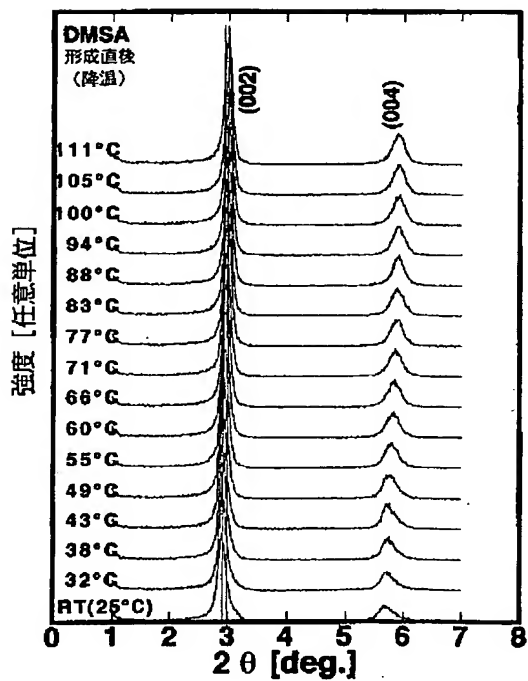
【図19】



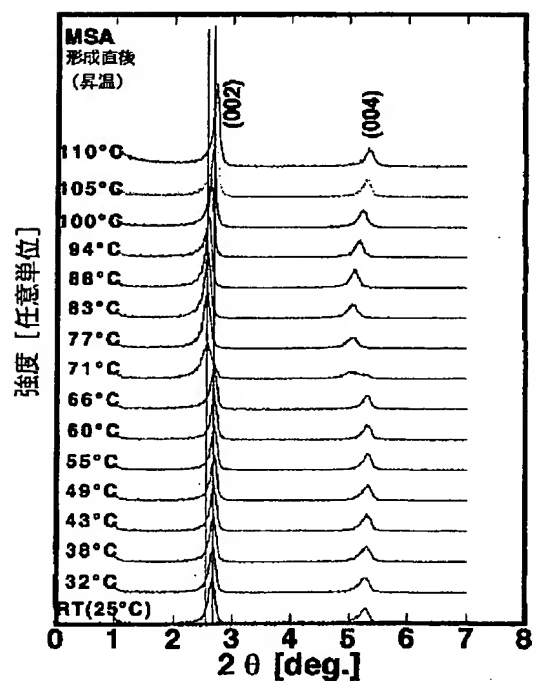
【図20】



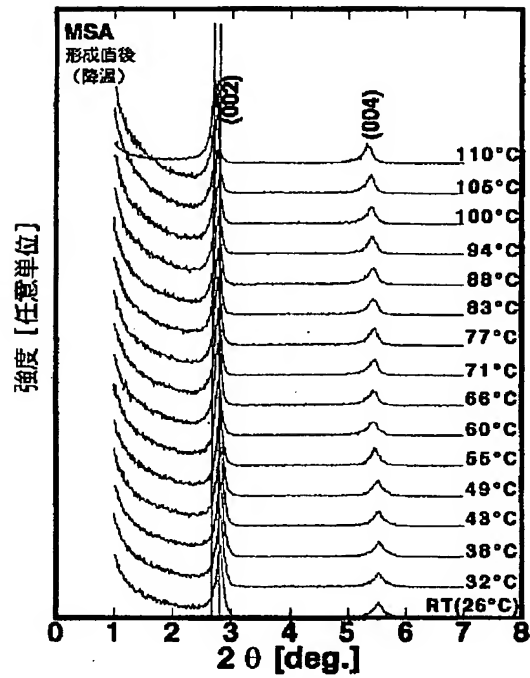
【図21】



【図22】



【図 23】



フロントページの続き

(72)発明者 長沢 直美
東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号 ソニ
ー株式会社内

(72)発明者 鈴木 真之
東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号 ソニ
ー株式会社内